

## К ВОПРОСУ О МЕХАНИЗМЕ ИЗМЕНЕНИЯ ПРОВОДИМОСТИ КАЛИЙСОДЕРЖАЩИХ ГОРНЫХ ПОРОД И МИНЕРАЛОВ В ТЕЧЕНИЕ ГЕОЛОГИЧЕСКОГО ВРЕМЕНИ

В. Н. САЛЬНИКОВ, А. Ф. КОРОБЕЙНИКОВ

(Представлена научным семинаром НИИ РФ отдела ФГП)

Исследовалась температурная зависимость электропроводности горных пород Сорского молибденового месторождения для оценки роли накопления продуктов распада  $K^{40}$  в кристаллической решетке калийсодержащих минералов, дающих информацию о возрасте калийаргоновым методом и методом удельной проводимости [1]. Упрощенно моделируя процесс термометаморфизма в лабораторных условиях, рассмотрен механизм возможного изменения химического состава и энергии кристаллической решетки слюды и калиевого полевого шпата (КПШ) вследствие высвобождения связей части ионов и образования новых соединений.

Нарушение радиогенного равновесия в минералах и породах обусловлено многими первичными и вторичными процессами, и в зависимости от характера этих процессов возникают искажения возрастной информации [2]. В подавляющем большинстве породы не несут следов видимого изменения, а если изменения и отмечаются, то они незначительны: Возраст пород, подвергшихся наложенным геологическим процессам, отражает время протекания метаморфического процесса. Поэтому несоответствия значений возраста геологическим данным, вследствие «омоложения» горных пород, не несущих видимых следов изменения, связывают также с воздействием процессов метаморфизма [3, 4].

Влияние термометаморфизма на изменение химического состава минералов в течение геологического времени можно упрощенно воспроизводить в лабораторных условиях, используя вакуумную печь, а физико-химические превращения регистрировать, измеряя значения электропроводности соединения в процессе нагрева и охлаждения [5, 6].

Образец горной породы в виде пластинки  $20 \times 20 \times 3$  мм нагревался линейно со скоростью  $10^\circ$  в минуту от 20 до  $1100^\circ\text{C}$  с последующим охлаждением. В процессе нагрева и охлаждения измерялась удельная электропроводность на постоянном токе при напряжении 20—50 в. Были измерены образцы горных пород, отобранные из различных горизонтов по простиранию тела кварцсодержащих порфиоров, даек основного состава и из вмещающих пород роговообманковых сиенитов Сорского молибденового месторождения (рис. 1). Из каждого образца были выпилены три пластинки и измерена их удельная электропроводность в зависимости от температуры. За значение электропроводности бралось арифметическое среднее, которое при  $970^\circ\text{C}$  в вакууме для одинакового состава пород, отобранных из различных точек геологического тела, меняется на 2—15%. При атмосферном давлении и температуре  $20^\circ\text{C}$  электропро-

Электропроводность горных пород Сорского молибденового месторождения  
 $\delta$   $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$  (при  $970^\circ\text{С}$ , давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст.  
и  $20^\circ\text{С}$  при атмосферном давлении)

Номер образца	Наименование горной породы	$\sigma$ $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $970^\circ\text{С}$ , прямой ход	$\sigma$ $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $970^\circ\text{С}$ , обрат. ход	Конечная температура	$\sigma$ $\text{ом}^{-1}\text{см}^{-1}$ при $20^\circ\text{С}$
50 <sup>a</sup>	Роговообманков. сиенит	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$8,6 \cdot 10^{-6}$	$1100^\circ\text{С}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$
48 <sup>a</sup>	»	$2,5 \cdot 10^{-5}$	$2,8 \cdot 10^{-5}$	»	$1,1 \cdot 10^{-14}$
46 <sup>a</sup>	»	$1,5 \cdot 10^{-5}$	$2,6 \cdot 10^{-5}$	»	$1,1 \cdot 10^{-13}$
18 <sup>a</sup>	Контакт гранита с кварцсодержащим порфиром	$4,8 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	»	$1,9 \cdot 10^{-13}$
48	Кварцсодержащий порфир	$4,9 \cdot 10^{-6}$	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1040^\circ\text{С}$	$4,2 \cdot 10^{-14}$
46	»	$4,0 \cdot 10^{-6}$	$4,5 \cdot 10^{-6}$	$1060^\circ\text{С}$	
47	Дайка диабаз	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1100^\circ\text{С}$	$8,9 \cdot 10^{-10}$
49	»	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$7,5 \cdot 10^{-6}$	$1140^\circ\text{С}$	$4,6 \cdot 10^{-11}$
52	Гранит	$4,1 \cdot 10^{-6}$	—	$1100^\circ\text{С}$	$5,5 \cdot 10^{-9}$
53	»	$4,3 \cdot 10^{-6}$	—	»	$5,4 \cdot 10^{-10}$
49 <sup>a</sup>	Контакт роговообманкового сиенита с диабазом (49)	$8,7 \cdot 10^{-6}$	$8,1 \cdot 10^{-6}$	»	$6,9 \cdot 10^{-12}$
18	Мелкозернистый гранит	$2,7 \cdot 10^{-6}$	$9,4 \cdot 10^{-7}$	»	$2,7 \cdot 10^{-12}$

водность зависит от содержания влаги, количества других механических примесей, поэтому разница ее значений от образца к образцу достигает 1—2 порядка (табл. 1).

В вакууме при температуре  $970^\circ\text{С}$  значения электропроводности кварцсодержащих порфиров меньше, чем вмещающих их роговообманковых сиенитов (рис. 1). Электропроводность у гранитов мало отличается от их экстрезивных аналогов кварцсодержащих порфиров, а электропроводность образцов, взятых на контакте роговообманковых сиенитов с кварцсодержащими порфирами и дайками диабазов (обр. 19<sup>a</sup>, 49<sup>a</sup>; рис. 1), и образцов, отобранных в удалении 10—15 м от места внедрения кварцсодержащих порфиров (обр. 18), существенно понижена. На основании полученных значений электропроводности породы были разделены на три группы: роговообманковые сиениты со средним значением электропроводности  $1,8 \cdot 10^{-5} \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$ , кварцсодержащие порфиры  $4,5 \cdot 10^{-6} \text{ом}^{-1} \text{см}^{-1}$  и породы с аномальными значениями электропроводности, обусловленными прикортактовыми процессами (табл. 1). Очевидно, привнос и вынос компонентов на границе двух сред в результате контактового метаморфизма существенно может изменить значения электропроводности в области собственной проводимости.

Обычно в диэлектриках в этой области зависимость удельной электропроводности  $\sigma$  от абсолютной температуры  $T$  описывается уравнением [7]:

$$\sigma = A e^{-\frac{E_w}{kT}}$$

где  $A$  — постоянная, зависящая от концентраций носителей заряда и мало зависящая от температуры;

$E_w$  — энергия активации процесса электропроводности (энергия;

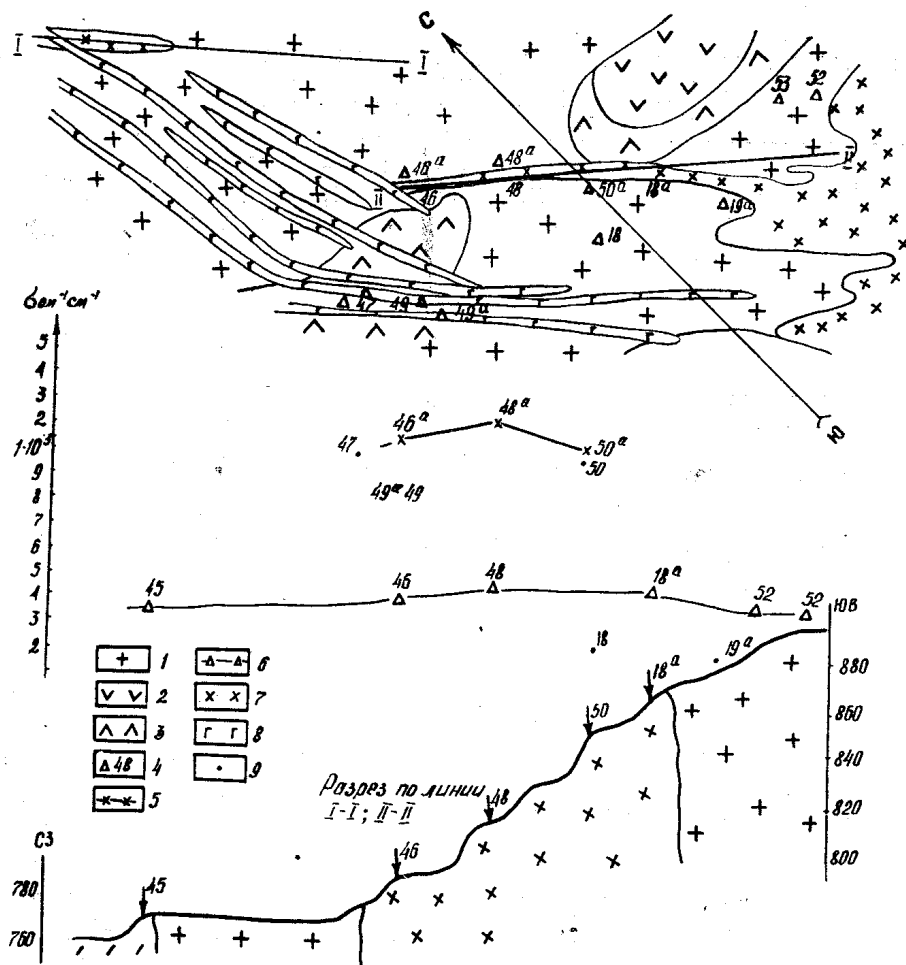


Рис. 1. План (по материалам Сорской ГРП) и геологический разрез с местами отбора проб и значения их электропроводности при  $970^{\circ}\text{C}$  и давлении  $10^{-4}$  мм рт. ст.: 1 — граниты, граносиениты, роговообманковые сиениты; 2 — диориты; 3 — пироксенроговообманковые сиениты; 4 — места отбора проб и их номер; 5 — электропроводность роговообманковых сиенитов; 6 — электропроводность кварцсодержащих порфириров и гранитов; 7 — кварцсодержащие порфиры; 8 — дайки диабазов; 9 — аномальные значения электропроводности отдельных проб

необходимая для образования и дрейфа в направлении поля носителей заряда);

$K$  — постоянная Больцмана.

График этой функции в системе координат  $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$  имеет

линейный характер при условии  $E_w = \text{const}$  и  $A = \text{const}$ . Для наших объектов, представляющих собой сложные гетерогенные системы, температурные зависимости электропроводности достаточно сложны (см. рис. 2). На кривых наблюдаются наклонные и горизонтальные отрезки, обусловленные полиморфными превращениями минералов, и участки с максимумами и минимумами электропроводности, связанные с эндотермическими процессами и поляризацией.

Если  $E_w = \text{const}$ ,  $A = \text{const}$ , а при полиморфных превращениях  $T_1$  образца тоже  $\text{const}$ , то количество носителей тока будет постоянно, поэтому изменение электропроводности в данный момент времени не долж-

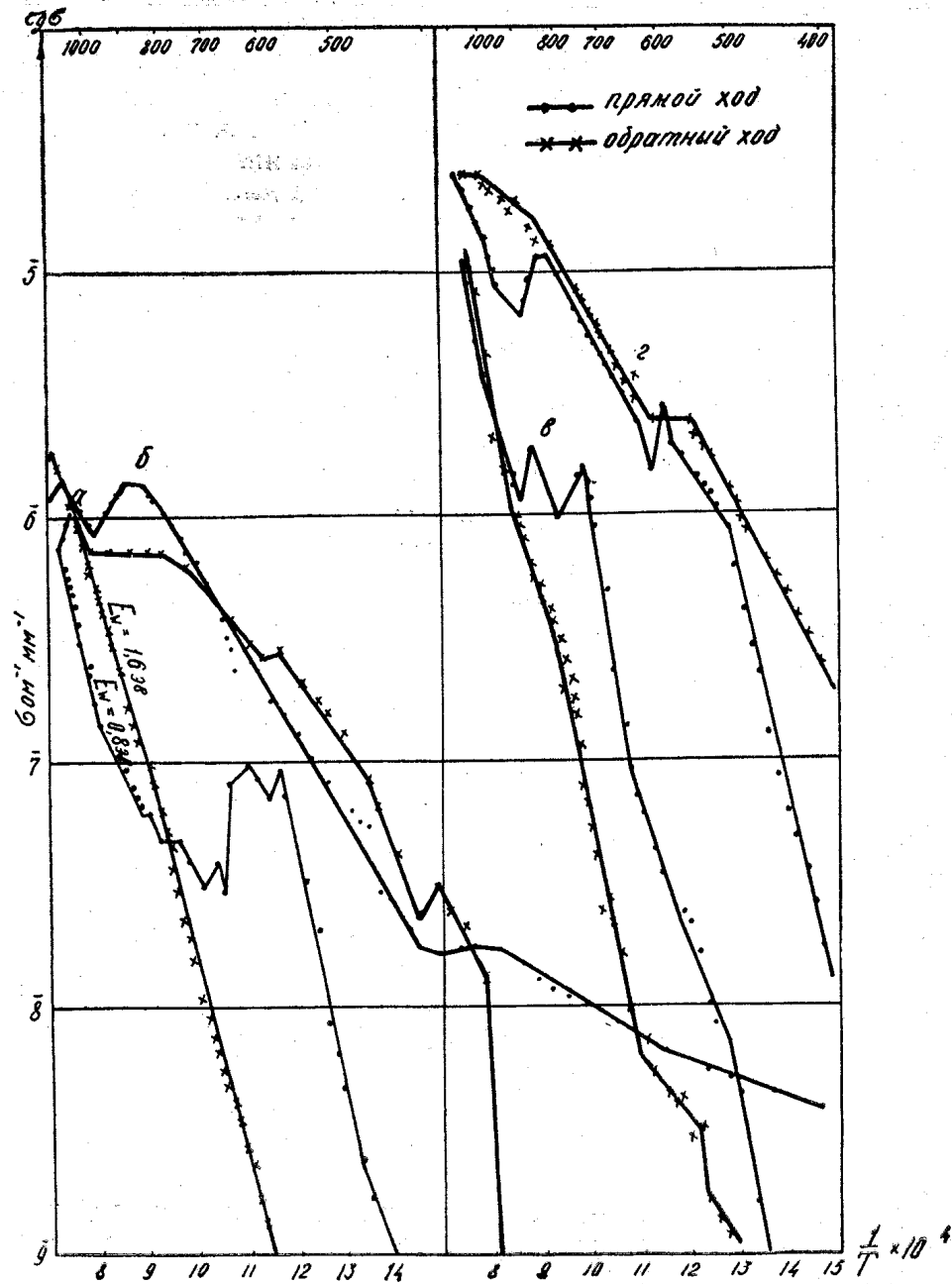


Рис. 2. Температурная зависимость электропроводности мусковита и горных пород Сорского молибденового месторождения:  
 а) мусковит, Внутримонгольское месторождение; б) диабаз, обр.-49; в) кварцосодержащий порфир, обр.-46; г) роговообманковый сиенит, обр.-46<sup>а</sup>

но наблюдаться. Но так как теплоемкость образца больше теплоемкости электрода, на котором находится образец, а термомпара непосредственно не измеряет температуру образца, а измеряет температуру электрода, на графике зависимости  $\lg \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$  получается ряд горизонтальных прямых участков, характеризующих время и начальную температуру полиморфных превращений минералов, входящих в состав горной породы.

На кривой зависимости электропроводности роговообманкового

сиенита на прямом и обратном ходе (рис. 2, г) наблюдаются горизонтальные линии в интервале температур 570—620°С (переход  $\alpha$ -кварца в  $\beta$ -кварц) и в интервале 850—870°С (переход кварца в тридимит).

Если содержание  $\alpha$ -кварца в общей массе горной породы мало, то на кривых электропроводности получают отрезки не горизонтальные, а полого наклонные (рис. 2, кривая в). После нагревания образца до 1100°С на обратном ходе кривой наблюдаем появлением более четких площадок у кварцсодержащих порфиров (рис. 2, кривые б, в), а у диабазов [б] появляется горизонтальная площадка, которая отсутствует при прямом ходе. Вероятно, после нагрева до температуры 1140°С и последующего охлаждения в образце диабаза произошло образование новой фазы  $SiO_2$  ( $\beta$ -кварца) и дополнительное количество  $\beta$ -кварца у кварцсодержащего порфира. Переход дополнительного количества  $\beta$ -кварца в  $\alpha$ -кварц и обусловил появление более четких площадок на кривых обратного хода. Если  $E_w = const$ ,  $A = const$ , а  $T_2$  образца уменьшается в результате эндотермического эффекта, то при наших условиях эксперимента на кривой зависимости  $\lg G = f(\frac{1}{T})$  получим уменьшение элек-

тропроводности со временем. Так, на кривых электропроводности слюды, кварцсодержащего порфира и роговообманкового сиенита, в интервале температур 600—800°С возникает серия сложных пиков, обусловленных дегидратацией минералов, окислением катионов  $Fe^{+2}$  до  $Fe^{+3}$  и др. Эндотермический эффект, зарегистрированный на кривых электропроводности роговообманкового сиенита и кварцсодержащего порфира, при 870—900°С обусловлен, вероятно, переходом калиевого полевого шпата из одной модификации в другую [8].

При температуре 870°С происходит поляризация образцов, содержащих слюду и К. П. Ш., за счет ослабления первичной связи части ионов  $K^{+1}$ ,  $Si^{+4}$ , и  $O^{-2}$ , поэтому электропроводность фиксируется прибором по остаточному току, который не соответствует истинному значению. Это несоответствие вызвано влиянием электродвижущей силы поляризации ( $p$ ), направленной противоположно внешнему полю. В этом случае регистрируемое значение электропроводности равно

$$G = \frac{I_{ост} \cdot h}{U \cdot S} = \frac{(U - p)}{P_{ист}} \cdot h$$

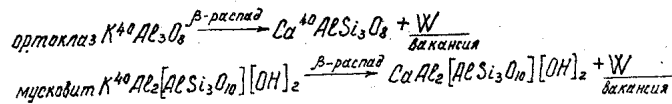
При температуре 970—1040°С происходит полное высвобождение ионов  $Si^{+4}$  из кремне-кислородных тетраэдров и соединение их с ионами кислорода, что ведет к образованию кварца и анортитовой молекулы в структуре ортоклаза и слюды. Если температура не достигает значения, при котором во всей структуре минерала происходят эти превращения, то явление поляризации частично наблюдается на обратном ходе кривой, а образование  $\alpha$ -кварца фиксируется горизонтальными и наклонными площадками (рис. 2, кривые б, в, г).

Рассмотрим последовательно один из возможных механизмов изменений, происходящих в кристаллической решетке калиевого полевого шпата и мусковита в течение геологического времени с последующим воздействием на нее термометаморфизма.

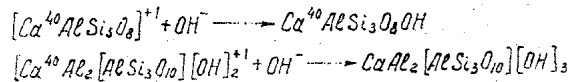
Одной из причин изменения химического состава горных пород является  $\beta$ -распад  $K^{40}$  и замена его в кристаллической решетке калийсодержащих минералов на  $Ca^{40}$ , что приводит к накоплению положительных вакансий, которые впоследствии образуют узловые комплексы с ионами гидроксила, фтора, или нейтральность кристалла сохраняет-

ся за счет восстановления трехвалентного железа, изоморфно входящего в кристаллическую решетку.

Пример:



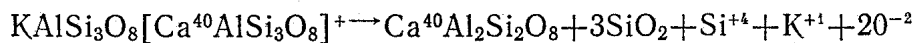
Допустим, что по истечении  $\tau$  млн. лет молекулы с некомпенсированным положительным зарядом подвергаются гидратации.



Отсюда количество узловых вакантных комплексов в решетке минералов будет зависеть от времени и содержания калия, а количество сохраненной информации об абсолютном возрасте объекта — от истории образца.

Проследим на модели изменение химического состава порообразующих минералов калиевого полевого шпата и мусковита при разогреве горной породы в результате термометаморфизма без привноса и выноса компонентов спустя  $\tau$  лет после ее формирования.

1. Воздействие термометаморфизма на минерал, содержащий гидратированную молекулу К. П. Ш. ( $Ca^{40}Al_2Si_2O_8OH$ ). При  $700-800^\circ C$  соединение теряет кристаллизационную воду  $Ca^{40}Al_2Si_2O_8OH \rightarrow [Ca^{40}Al_2Si_2O_8]^{+1}$ , и полость каркаса состава  $[AlSi_3O_8]^{-1}$  стремится занять устойчивое состояние, которое может быть достигнуто увеличением отрицательного заряда полости в два раза и перестройкой ее в полость вида  $[Al_2Si_2O_8]^{-2}$  в связи с внедрением  $Ca^{40}$ . Это приводит при температуре  $870-970^\circ C$  к потенциальной возможности ослабления связи и частичной активации  $Si^{+4}$ ,  $K^{+1}$ ,  $O^{-2}$ , а вместе с тем к высвобождению части энергии, вносимой ими в соединение:



при  $970-1040^\circ C$ . Ионы кремния и кислорода, освобождаясь, образуют молекулы кварца и анортита в кристаллической решетке минерала, которые приводят к появлению в ней квазидефектов  $\rightarrow Ca^{40}Al_2Si_2O_8 + 3SiO_2 + SiO_2 + K^{+1}$ .

Расчеты показывают, что при нагревании до  $1040^\circ C$  1 см<sup>3</sup> К. П. Ш., имеющего возраст три миллиарда лет, энергия кристаллической решетки за счет образования анортитовых молекул понижается на 304 дж.

2. Воздействие метаморфизма на минерал, содержащий гидратированную молекулу мусковита ( $Ca^{40}Al_2[AlSi_3O_{10}] \cdot [FOH]_2[OH]$ ).

При температуре  $700-800^\circ C$  [9] соединение теряет гидроксильную группу  $Ca^{40}Al_2[AlSi_3O_{10}]^{+3} + F_2 / + 3OH \rightarrow [Ca^{40}Al_2(AlSi_3O_{10})]^{+3}$ , (3), поэтому система в новых физико-химических условиях стремится к наименьшему энергетическому состоянию, которое будет достигнуто при образовании гидратированной слюды маргарита с формулой  $CaAl_2(Al_2Si_2O_{10})^{+2}$ . В маргарите тетраэдрические сетки обладают составом  $(Al_2Si_2O_{10})$ . Отрицательный заряд двойных силикатных слоев в этом случае вдвое больше, чем для первоначальной слюды, что также балансируется внедрением между слоями двухвалентных ионов кальция [10].

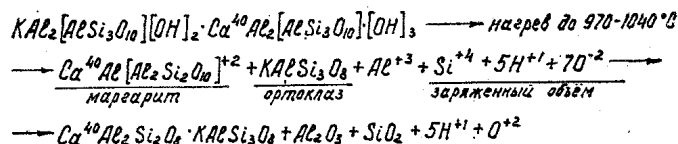
При дальнейшем повышении температуры, начиная с  $870^\circ C$ , реакция идет с образованием свободных ионов  $Si^{+4}$ ,  $K^{+1}$ ,  $O^{-2}$ , а при  $970-1040^\circ C$  из теоретически возможных в мусковите преобразований возникает ортоклаз, анортит, муллит, корунд [9] по реакциям:

При температуре до 800° С

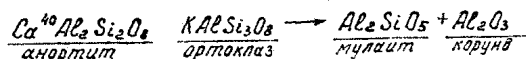


— компенсация заряда за счет  $OH^-$  или  $F^-$  или за счет восстановления  $Fe^{+3}$  в  $Fe^{+2}$  и др.

При температуре выше 800° С



заимствуя один ион  $Al^{+3}$  из соседней молекулы, получаем корунд, который, реагируя с кварцем, дает муллит



В области температур 870—1040° в каркасах К. П. Ш. и в двойных силикатных слоях мусковита возникает заряженный объем за счет высвобождения из связей ионов гидроксильной группы  $H^{+1}$ ,  $O^{-2}$  и  $K^{+1}$ , что препятствует переносу зарядов ионами  $K^{+1}$  [1, 11] по кристаллической решетке минерала, при приложении постоянного электрического поля. В дальнейшем  $Ca^{40}$ , образуя молекулу анортита, нарушает часть связей  $Si^{+4}$  в тетраэдрах, что усиливает положительный заряд двойных силикатных слоев слюды или каркаса К. П. Ш. При 970—1040° С происходит соединение  $Si^{+4}$  и  $Al^{+3}$  с  $O^{-2}$  с образованием кварца, муллита, корунда, и объемный заряд уничтожается, так как возникающие соединения электронейтральны.

Следовательно, замена  $K^{40}$  на  $Ca^{40}$  в результате  $\beta$ -распада должна была бы привести к образованию новой молекулы в структуре минерала, если были бы нарушены химические связи в кремне-кислородных тетраэдрах калиевого полевого шпата или мусковита. Эти связи могут быть нарушены при плавлении минерала или частично ослаблены при нагревании соединения, когда будет сообщена энергия ( $F\omega$ ), необходимая для образования и дрейфа собственного иона кристаллической решетки. Ослабление связей ведет к повышенной миграции аргона и потере его минералами в зоне метаморфизма, а частичное образование кварца и анортита по предлагаемой схеме не ведет к нарушению информации, дающей значение абсолютного возраста методом электропроводности. Поэтому полученные данные не противоречат выводам Ф. С. Закировой [1] о более достоверных значениях возраста этим методом.

Из изложенного можно сделать следующие выводы:

1. Горные породы можно классифицировать по определению температурной зависимости электропроводности в интервале температур 870—1040° С, когда в переносе зарядов участвуют собственные ионы кристаллической решетки породообразующих минералов.

2. Моделируя процесс метаморфизма в лабораторных условиях, можно объяснить те незначительные изменения в минералах и горных породах, которые приводят к несоответствию значений возраста геологическим данным.

3. Количественно определяя значение поляризации и эндотермического эффекта в интервале температур 870—1040° С, можно судить об интенсивности метаморфизма, в результате которого часть высвобожденных ионов кремния, алюминия и кислорода образовали кварцевые и анортитовые молекулы, а оставшаяся часть ионов может освободиться с

образованием соответствующих соединений при нагреве образца в ячейке.

4. В пределах подвижных геосинклинальных зон с активной магматической и тектонической деятельностью потеря аргона и образование кварца и анортита происходят в горных породах одновременно, так как и тот и другой процесс обусловлен ослаблением связей кристаллической решетки минералов, но потеря аргона ведет к занижению значений при определении абсолютного возраста калийаргоновым методом, а частичное образование кварца и анортита существенно не сказывается на показаниях возраста методом электропроводности.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ф. С. Закирова. Автореф. канд. дисс., Томск, 1966.
2. Э. К. Герлинг. Современное состояние аргонового метода определения возраста и его применение в геологии. М., Изд-во АН СССР, 1961.
3. В. М. Кляровский. Автореф. докт. дисс., Томск, 1968.
4. В. Т. Покалов, Е. С. Пастухова. «Советская геология», 1961, № 7.
5. Л. Г. Берг. Введение в термографию. М., «Наука», 1969.
6. Е. К. Завадовская, М. Н. Трескина. «Зав. лаб.», 1961, № 5.
7. И. С. Желудев. Физика кристаллических диэлектриков. М., «Наука», 1967.
8. В. В. Гордиенко. Минералогия, геохимия и генезис сподуменовых пегматитов. Л., «Наука», 1970.
9. А. Н. Цветков, Е. П. Вальяшихина. Материалы по термическому исследованию минералов. Труды АН СССР. М., 1956.
10. У. Брег, Г. Кларингбулл. Кристаллическая структура минералов. М., «Мир», 1967.
11. Е. К. Завадовская, В. А. Чернышев, Р. М. Гольд, В. И. Подплетнев. Поляризация в слюдах и влияние на нее  $\beta$ -облучения. Изд-во вузов. «Физика», 1971, № 1.